

**Process for electrochemically processing a workpiece comprises measuring the geometry of the intermediate space between both electrodes so that only the points of the zones to be processed lie within a specified maximum distance**

**Publication number:** DE19900173 (C1)

**Publication date:** 2000-05-31

**Inventor(s):** SCHUSTER ROLF [DE]; KIRCHNER VIOLA [DE] +

**Applicant(s):** MAX PLANCK GESELLSCHAFT [DE] +

**Classification:**

- international: **B23H3/02; C25F3/00; B23H3/00; C25F3/00;** (IPC1-7): B23H3/02; C25F3/00

- European: B23H3/02; C25F3/00

**Application number:** DE19991000173 19990105

**Priority number(s):** DE19991000173 19990105

**Also published as:**

US6689269 (B1)

JP2002534277 (T)

ES2188287 (T3)

EP1146984 (A1)

EP1146984 (B1)

[more >>](#)

**Abstract of DE 19900173 (C1)**

The geometry of the intermediate space between both electrodes is measured so that only the points of the zones to be processed lie within the maximum distance dmax. Process for electrochemically processing a workpiece comprises using a voltage that has a value lying within the region of the system characteristics, in which no noticeable reaction stream flows. The deviations of the amplitude of the voltage relative to the average value are dimensioned so that the electrochemical double layer is periodically shifted between two charging voltages on the workpiece or only in regions lying not further than a selected maximum distance dmax from the tool electrode. The geometry of the intermediate space between both electrodes is measured so that only the points of the zones to be processed lie within the maximum distance dmax.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Patentschrift  
⑩ DE 199 00 173 C 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 23 H 3/02**  
C 25 F 3/00

⑯ Aktenzeichen: 199 00 173.1-34  
⑯ Anmeldetag: 5. 1. 1999  
⑯ Offenlegungstag: -  
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 31. 5. 2000

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦ Patentinhaber:

Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., 80539 München, DE

⑧ Vertreter:

König & Köster Patentanwälte, 80469 München

⑦ Erfinder:

Schuster, Rolf, Dr., 14193 Berlin, DE; Kirchner, Viola, Dipl.-Chem., 14163 Berlin, DE

⑮ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

SCHUSTER, R. (u.a.): Nanoscale Electrochemistry, In: Physical Review Letters, Volume 80, Number 25, 1998, S. 5599-5602;  
BARD, Allen J. (u.a.): Scanning Electrochemical Microscopy, In: Electroanalytical Microscopy, In: Electroanalytical Chemistry, Vol. 18, Marcel Dekker, New York, 1994, 243-373;

④ Verfahren zur elektrochemischen Materialbearbeitung

⑤ Zur elektrochemischen Bearbeitung eines Werkstückes wird zwischen das Werkstück und eine Werkzeugelektrode, die im Abstand zueinander in einem Elektrolyten angeordnet sind, eine pulsierende oder alternierende elektrische Spannung gelegt. Durch bestimmte Dimensionierung des Mittelwertes der angelegten pulsierenden Spannung und der relativ zu diesem Mittelwert gemessenen Spannungsausschläge, wird ein Entfernungsbereich definiert, innerhalb dessen eine zur Herbeiführung der gewünschten elektrochemischen Reaktion ausreichende Doppelschichtumladung am Werkstück erfolgt, während weiter entfernt liegende Werkstückbereiche keine genügende Doppelschichtumladung erfahren. Die Geometrie des Zwischenraumes zwischen Werkstück und Werkzeugelektrode wird so bemessen, daß nur Punkte der zu bearbeitenden Zone des Werkstückes innerhalb des besagten Entfernungsbereiches liegen. Hiermit gelingt eine bisher nicht erzielbare räumliche Auflösung bei der Schaffung kleinsten dreidimensionaler Strukturen.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Bearbeitung eines Werkstückes mittels einer pulsierenden oder alternierenden elektrischen Spannung, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Besonderes Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Abtragung oder die Abscheidung von Material an einer Werkstückoberfläche zur Schaffung feiner Strukturen im Mikrometer- und Submikrometerbereich.

Mit mechanisch spanabhebenden Methoden wie Drehen, Bohren und Fräsen sind unter Verwendung geeigneter Werkzeuge wie z. B. Diamantdrehmeißeln Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich erzeugbar. Bei harten Legierungen und Sintermetallen, die der spanabhebenden Verformung nicht zugänglich sind, lassen sich Maßhaltigkeiten von einigen  $\mu\text{m}$  durch Funkenerosion und Laserbearbeitung erzielen.

Die Schaffung kleinsten Strukturen von einigen nm Größe und Maßhaltigkeit gelingt mit fotolithografischen Techniken, die bevorzugt zur Herstellung von Halbleiterchips und auch zum Bilden von Kunststoff- und Siliziumformen für Mikrozahnräder und -motoren angewandt werden. Allerdings sind die entsprechenden Strukturen, die durch anisotropes Ätzen gewonnen werden, immer an die kristallografischen Richtungen des Substrates gebunden.

Elektrochemische Methoden zur Materialbearbeitung sind in verschiedenen Ausgestaltungen bekannt, werden aber aufgrund ihrer beschränkten Präzision bisher nur in geringem Umfang eingesetzt. Bei konventionellen Methoden wird eine Gleichspannung zwischen zwei in einen Elektrolyten eintauchende Elektroden gelegt, deren eine das Werkstück und deren andere das Werkzeug bildet. Hierbei wird die lokale Stromdichte und somit auch die Abtragungs- bzw. Abscheidungsrate nur wenig von der Geometrie der Elektroden beeinflußt. Daher erfaßt die elektrochemische Reaktion immer auch Elektrodenbereiche, die weit von der eigentlich zu bearbeitenden Stelle entfernt sind. Dies setzt Grenzen für die erzielbare Feinheit oder räumliche Auflösung der hergestellten Struktur.

Beim herkömmlichen elektrochemischen Senken wird die Kathode in das Werkstück eingesenkt, wobei sich je nach Vorschubgeschwindigkeit und Stromstärke ein Arbeitsspalt von 0,05 bis 2 mm ausbildet. Die erreichbare Präzision ist hier durch die Stromdichte bestimmt und daher relativ gering; der kleinste erreichbare Kantenradius beträgt ca. 0,1 mm. Gleches gilt auch für das bekannte elektrochemische Drehen/Bohren mit Hilfe einer mit Elektrolyt gefüllten Kapillare, die anstelle einer an das Werkstück herangeführten Elektrode verwendet wird, um den Reaktionsstrom lokal an die zu bearbeitende Stelle zu leiten.

Ein als "Scanning Electrochemical Microscopy" bezeichnetes elektrochemisches Bearbeitungsverfahren, das die Schaffung kleinsten zweidimensionalen Strukturen von wenigen 100 nm Größe ermöglichen soll, wurde von A. J. Bard u. a. vorgestellt (vgl. *Electroanal. Chem.* 18 (1994)). Hierbei wird eine seitlich isolierte Ultramikroelektrode sehr knapp über die zu modifizierende Oberfläche geführt. Bevorzugt durch Anlegen einer Gleichspannung werden an der Mikroelektrode Reagenzien erzeugt, die zur Oberfläche des Werkstückes diffundieren und diese modifizieren. Die minimale Strukturgröße ist durch die Diffusionslänge der Reaktanden bestimmt.

Eine elektrochemische Materialbearbeitung, die mittels sehr kurzer Spannungspulse Strukturen im nm-Bereich schafft, wurde von R. Schuster u. a. in *Phys. Rev. Lett.* 80, 5599–5602 (1998) beschrieben. Bei den dort berichteten Versuchen wurden kurze Spannungspulse mit einer Dauer  $\leq 100 \text{ ns}$  und einer Amplitude bis zu 4 V zwischen Spalte

und Probe eines elektrochemischen Rastertunnelmikroskops gelegt. Hierdurch ließen sich Löcher von ca. 5–10 nm Durchmesser und ca. 3 Monolagen Tiefe auf einer Goldoberfläche erzeugen. Auch der umgekehrte Prozeß, die Abscheidung von Cu-Clustern durch Reduktion von Ionen aus dem Elektrolyten war möglich. In diesen Experimenten wurde darauf geachtet, daß sich der vorderste Teil der Spitze extrem nahe an der Oberfläche befand, in einer Entfernung von nur 1 nm. Aufgrund eines derart kleinen Abstandes werden bereits während der ersten  $10^{-10} \text{ Sekunden}$  des Spannungspulses große Bereiche der elektrochemischen Doppelschicht an der Spitze aufgeladen. Daß die erzeugten Strukturen dennoch kleiner sind als diese Bereiche, erklärt sich daraus, daß bei der Umladung der Doppelschicht praktisch alle Ionen im extrem engen Zwischenraum verbraucht werden. Dies führt zur fast kompletten Verarmung des Elektrolyten in dem schmalen, sich über mehrere  $100 \text{ nm}^2$  erstreckenden Spalt zwischen Spalte und Probe. Für eine Nachfüllung des Elektrolyten in den Spalt durch laterale Diffusion aus dem angrenzenden Elektrolytvolumen reicht die kurze Pulsdauer nicht aus. Der Elektrolytwiderstand im Spalt wird daher unendlich groß; die Elektrodenflächen sind voneinander "isoliert". Nur am vordersten Ende der Spitze, dort wo sich zwischen Spalte und Probe nur noch ca. 3 Lösungsmittelmoleküle befinden, berühren sich die Doppelschichten praktisch ohne dazwischenliegenden Elektrolyten, und nur dort kann eine materialbeeinflussende Reaktion stattfinden.

Bei der vorstehend beschriebenen Methode beruht die Ortsauflösung also auf der lokalen Verarmung des Elektrolyten innerhalb eines Spaltes, der einerseits extrem eng (1 nm!) sein muß, andererseits bei dieser Enge aber eine gewisse Mindest-Flächenausdehnung haben muß. Es bringt technische Probleme, dies bei industrieller Anwendung zu realisieren.

Alle oben behandelten elektrochemischen Bearbeitungsverfahren, sofern sie sich zur Schaffung sehr kleiner Strukturen eignen, können die gebildeten Strukturen nur zweidimensional definieren. Eine reproduzierbare Auflösung in drei Dimensionen, also gute relative Maßhaltigkeit auch in Tiefenrichtung, ist mit den bisher bekannten elektrochemischen Verfahren allenfalls bei "großen" Strukturen im Bereich einiger zehn  $\mu\text{m}$  zu erzielen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur elektrochemischen Materialbearbeitung anzugeben, das sich zur Bildung auch kleinsten Strukturen bis in den Submikrometerbereich eignet und mit dem eine gute Maßhaltigkeit in allen drei räumlichen Dimensionen erzielbar ist. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Besondere Ausführungsformen der Erfindung sind in Unteransprüchen gekennzeichnet.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren beruht demnach die auflösungsbestimmende Ortsselektion der Bearbeitung auf lokaler Begrenzung der Umladung der elektrochemischen Doppelschicht. Dies ist ein prinzipieller Unterschied zu dem aus der oben erwähnten Veröffentlichung bekannten Verfahren, bei dem die Ortsauflösung nur auf Verarmung des Elektrolyten und der zu langsamen lateralen Diffusion von Ionen in dem sehr schmalen Zwischenraum zwischen Spalte (Werkzeugelektrode) und Probe (Werkstück) beruht.

Die lokale Begrenzung der Doppelschichtumladung erfolgt erfindungsgemäß durch bestimmte Dimensionierung des Mittelwertes einer angelegten pulsierenden oder alternierenden elektrischen Spannung und der relativ zu diesem Mittelwert gemessenen Spannungsausschläge hinsichtlich ihrer Dauer und Höhe, um einen Entfernungsbereich zu definieren, innerhalb dessen eine zur Herbeiführung der ge-

wünschten elektrochemischen Reaktion ausreichende Doppelschichtumladung am Werkstück erfolgt, während weiter entfernt liegende Werkstückbereiche keine genügende Doppelschichtumladung erfahren. Die Geometrie des Zwischenraumes zwischen Werkstück und Werkzeugelektrode wird so bemessen, daß nur Punkte der zu bearbeitenden Zone des Werkstückes innerhalb des besagten Entfernungsbereiches liegen.

Die angelegte Spannung kann aus beliebig geformten Impulsen über einem Ruhepegel bestehen oder eine Wechselspannung alternierender Polarität mit oder ohne Gleichstromkomponente sein, wobei die Wellenform der Wechselstromkomponente auch sinusartig sein kann. Vorzugsweise ist ein periodischer Spannungsverlauf zu wählen.

Physikalische Grundlagen der Erfindung, besondere Vorteile und Realisierungsbeispiele werden nachstehend anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

**Fig. 1** ist ein Ersatzschaltbild des Raumes zwischen zwei Elektroden in einem Elektrolyten;

**Fig. 2** zeigt Spannungs- und Stromverläufe zur Erläuterung des Prinzips der Erfindung;

**Fig. 3** skizziert die stationäre Strom/Spannungskurve im Falle einer Cu-Werkstückelektrode und einer Au-Werkzeugelektrode in einem Elektrolyten, der 1 M KCl und 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält;

**Fig. 4a, 4b, 4c** und **Fig. 5a, 5b** sind mikroskopische Aufnahmen zur Demonstration der Wirkung erfundungsgemäßer Verfahren;

**Fig. 6** ist eine schematische Darstellung eines Regelkreises, der bei Durchführung erfundungsgemäßer Verfahren angewandt werden kann;

**Fig. 7a, 7b, 7c** zeigen einige Beispiele für Elektrodengeometrien zur Durchführung erfundungsgemäßer Verfahren.

Die Erfindung nutzt in neuartiger Weise die kapazitive Eigenschaft der elektrochemischen Doppelschicht, die beim Eintauchen eines festen Körpers wie etwa einer Elektrode in einen Elektrolyten an der Grenzfläche zwischen Körper und Elektrolyt entsteht. Diese Doppelschicht ist eine durch Ladungsverschiebungen hervorgerufene elektrisch geladene Zone mit einer Dicke von nur einigen Atom- oder Molekülschichten und verhält sich wie ein Plattenkondensator mit extrem kleinem Plattenabstand. Die elektrische Kapazität der Doppelschicht pro Flächeneinheit ist dementsprechend hoch, bei gebräuchlichen Elektrolyten und Elektrodenmaterialien liegt sie in der Größenordnung von 10 µF/cm<sup>2</sup>.

Eine elektrochemische Reaktion wie z. B. die Oxidation einer Metallelektrode läuft nur dann merklich ab, wenn die Potentialdifferenz an der Doppelschicht vor dieser Elektrode, also die über diese Doppelschicht abfallende Spannung, groß genug ist, also einen bestimmten Schwellenwert U<sub>reak</sub> überschreitet. Da sich die Doppelschicht wie ein Kondensator verhält, kann beim Anlegen einer äußeren Spannung die Reaktion erst beginnen, nachdem sich die besagte Potentialdifferenz durch entsprechend starke Aufladung der Doppelschicht aufgebaut hat. Dasselbe gilt auch für die an der Gegenelektrode stattfindende Gegenreaktion (z. B. die Reduktion von H<sup>+</sup>). Auch hier muß die entsprechende Potentialdifferenz U<sub>gegenreak</sub> durch Umladen der Doppelschicht überschritten werden, damit der Gegenreaktionsstrom fließen kann. Dabei fließt der Ladestrom als Ionenstrom über den Elektrolyten. Die Zeitkonstante τ dieses Ladevorgangs ist das Produkt der Gesamtkapazität C der Doppelschichten und des ohmschen Widerstandes R des Strompfades über den Elektrolyten.

Ist der Abstand zwischen den beiden Elektroden, an welche die äußere Spannung gelegt wird, örtlich verschieden, dann ergeben sich für verschiedene Bereiche der Elektroden unterschiedliche Zeitkonstanten. Dies sei veranschaulicht

anhand der **Fig. 1**, die das Ersatzschaltbild einer Anordnung zweier Elektroden **11** und **12** mit unregelmäßigem Zwischenraum zeigt. An Ortsbereichen W, wo der Elektrodenabstand groß (weit) ist, ist wegen der dickeren Elektrolytschicht der ohmsche Widerstand R<sub>W</sub> des Strompfades größer als der Widerstand R<sub>N</sub>, der für Ortsbereiche N kleinen (nahen) Abstandes (an der Spitze der Elektrode **11**) gilt. Bei einer Änderung der angelegten Spannung U werden daher die Doppelschichtkapazitäten C<sub>D</sub> an Orten W großen Abstandes langsamer aufgeladen als an Orten N kleinen Abstandes. Eventuelle elektrochemische Reaktionen sind in diesem Ersatzschaltbild vernachlässigt. Für deren Beschreibung müßten zusätzliche Widerstände parallel zu den Doppelschichtkapazitäten eingeführt werden, deren Werte allerdings stark spannungsabhängig wären und die zur Erörterung des Prinzips der Methode nicht nötig sind.

Der oben geschilderte Effekt wird erfundungsgemäß zur Ortsauflösung der Materialbearbeitung ausgenutzt. Macht man die Spannungsänderung nach relativ kurzer Zeit wieder rückgängig, so endet die Doppelschichtaufladung an den Ortsbereichen W und N wegen der unterschiedlichen Zeitkonstanten bei unterschiedlichen Niveaus, an denen dann die jeweilige Rückladung beginnt. Die **Fig. 2** veranschaulicht diese Situation am Beispiel eines Rechteckpulses. Das oberste Schaubild (a) zeigt den zeitlichen Verlauf der angelegten Spannung U als Rechteckpuls mit einer Maximalspannung U<sub>p</sub> über einem Ruhespannungsspeigel U<sub>0</sub> und mit einer Breite t<sub>p</sub>. Im Schaubild (b) ist der zeitliche Verlauf der Ladespannung an einer Doppelschichtkapazität C<sub>D</sub> gezeigt, wobei die durchgezogene Kurve U<sub>N</sub> für den Ortsbereich N kleinen Elektrodenabstandes und die gestrichelte Kurve U<sub>W</sub> für den Ortsbereich großen Elektrodenabstandes gilt. Durch überlegte Wahl von Ruhepegel, Pulshöhe und Pulsbreite kann man also dafür sorgen, daß der Ortsbereich N auf eine Spannung geladen wird, die den notwendigen Wert U<sub>reak</sub> zur Herbeiführung der gewünschten elektrochemischen Reaktion erreicht oder überschreitet, während die Ladespannung im Ortsbereich W unterhalb dieses Wertes bleibt. Der Spannungsverlauf an der Doppelschicht der Gegenelektrode verläuft analog.

Für den Fall der lokalen Materialzersetzung (Abtragung) mit kurzen Pulsen, d. h. der lokalen Oxidation des Werkstückes, gilt meistens, daß die Ionenkonzentration des zugehörigen Redoxpartners im Elektrolyten sehr klein ist. Daher kann die Rückabscheidung an der Elektrode während des Pulses vernachlässigt werden, und die Abtragungsrate ist exponentiell von der Potentialdifferenz an der entsprechenden Doppelschicht abhängig. (Wie später anhand von **Fig. 3** im Beispiel erläutert wird, ist die obige Schwellspannung somit nicht sehr scharf definiert. Vielmehr entspricht sie der Durchbruchsspannung einer Diode, wo der Strom innerhalb weniger 100 mV auf einen bequem messbaren, d. h. hier, merkliche Reaktion anzeigen kann.) Weiterhin gilt in erster Näherung, daß die Potentialdifferenz an der Doppelschicht, die während des Spannungspulses erreicht wird, proportional dem Elektrolytwiderstand und somit näherungsweise proportional der Länge des Strompfades durch den Elektrolyten bzw. dem Abstand der beiden Elektroden ist. Insgesamt hängt also die Reaktionsrate näherungsweise exponentiell vom Elektrodenabstand ab und die Reaktion ist scharf auf Bereiche mit genügend kleinem Elektrodenabstand begrenzt, also auf Bereiche, in denen der Elektrodenabstand unterhalb eines gewissen oberen Grenzwertes liegt.

Im Prinzip läßt sich also, bei gegebenen Werten des spezifischen Elektrolytwiderstandes und der Doppelschichtkapazitäten, durch Bemessung von U<sub>0</sub>, U<sub>p</sub> und t<sub>p</sub> ein oberer Grenzwert d<sub>max</sub> für den Elektrodenabstand definieren, bis zu

dem die elektrochemische Reaktion stattfindet und oberhalb dessen keine Reaktion mehr stattfindet. Andererseits läßt sich durch Gestaltung der Elektrodengeometrie eine praktisch beliebig geformte und ausgedehnte dreidimensionale Zone an der das Werkstück darstellenden Elektrode definieren, innerhalb welcher der Elektrodenabstand den besagten Grenzwert nicht überschreitet, so daß ausschließlich diese Zone elektrochemisch bearbeitet wird. In der Praxis, für eine spürbare Materialbearbeitung, muß natürlich eine große Vielzahl aufeinanderfolgender Spannungspulse angelegt werden, vorzugsweise in schneller Folge. Dabei muß aber beachtet werden, daß sich in den weit entfernten Bereichen, dort wo die Doppelschichtumladung der schnellen Pulsfolge nicht mehr folgen kann, aufgrund des Tiefpaßverhaltens des Elektroden-Elektrolyt-Systems eine mittlere Spannung einstellt, die durch das Tastverhältnis,  $U_0$  und  $U_p$  gegeben ist. Diese Spannung, die dem zeitlichen Mittelwert der Wellenform des Spannungsverlaufes entspricht, muß deutlich unterhalb eines Wertes  $U_{rk}$  bleiben, damit an diesen entfernten Bereichen keine Reaktion stattfindet.

Für den Fall also, daß eine Folge von Spannungspulsen definierter Breite  $t_p$  und definierter Amplitude  $U_p$  über einem definierten Ruhepegel  $U_0$  angelegt wird, läßt sich die Vorschrift zur ortsselektiven Bearbeitung, also die Vorschrift zur Begrenzung der gewünschten elektrochemischen Reaktion auf die zu bearbeitende Zone des Werkstückes, wie folgt zusammenfassen: die Größen  $U_0$ ,  $U_p$ ,  $t_p$ , der Pulsabstand und die Geometrie des Zwischenraumes zwischen der Werkzeugelektrode und dem Werkstück sind so zu bemessen, daß nur Punkte der zu bearbeitenden Zone des Werkstückes eine Entfernung von der Elektrode innerhalb eines Bereiches haben, bei welchem die elektrochemische Doppelschicht durch jeden Puls auf eine Spannung aufgeladen wird, die größer ist als die zur Herbeiführung der gewünschten Reaktion notwendige Mindestspannung  $U_{reak}$ . Dabei ist der Rahmen für die Werte von  $U_0$  und  $U_p$  durch die elektrochemischen Eigenschaften des Systems gegeben. Wie oben erwähnt, darf mit  $U_0$  allein auch an den entfernten Bereichen der Elektroden keine merkliche Reaktion stattfinden; andererseits muß  $U_p$  betragsmäßig ausreichend groß sein, um die Werkstückelektrode an Punkten mit genügend kleinem Abstand elektrochemisch zu bearbeiten.

Zur Festlegung von  $U_0$  und  $U_p$  kann daher die Strom/Spannungs-Kennlinie des elektrochemischen Zweielektroden-Systems (Systemkennlinie oder "Voltamogramm") zu Hilfe genommen werden. Fig. 3 skizziert ein Beispiel eines solchen Voltamogramms für eine Cu-Werkstückelektrode und eine Au-Werkzeugelektrode in einem 1 M KCl / 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Elektrolyten bei einem in konventioneller Elektrochemie üblichen Elektrodenabstand von mehreren Millimetern. Eventuelle Adsorption von Ionen, Komplexbildung oder Überstrukturbildung an den Elektroden sind in dieser Darstellung vernachlässigt. Bei positiven Spannungen an der Werkstückelektrode steigt der Strom oberhalb einer "Schwellspannung"  $U_{rk}$  stark an. Hier findet auf der Cu-Elektrode die Oxidation des Cu und an der Gegenelektrode die Reduktion von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> aus dem Elektrolyten zu Wasserstoff statt. Ein sinnvoller Wert für die Spannung  $U_p$ , welche die lokale Bearbeitung bewirken soll, ist also z. B. 700 mV, mehrere 100 mV positiver als die Schwellspannung  $U_{rk}$ . In dem gezeigten Voltamogramm, das quasi unter Gleichspannungsbedingungen aufgenommen wurde, setzt sich  $U_{rk}$  aus den Potentialabfällen beider Doppelschichten zusammen; der Reaktionsstrom muß über beide in Serie geschaltete Doppelschichten fließen ( $U_{rk} = U_{reak} + U_{gegenreak}$ ). Bei kurzen Pulsen, d. h. vor Einstellung des quasi-stationären Stromflusses des Systems, könnte ein über eine Doppelschicht fließender Reaktionsstrom allerdings auch zur La-

dung der anderen Doppelschicht beitragen, ohne daß dort bereits eine Reaktion stattfindet. Eine Bearbeitung des Werkstücks wäre dann auch bei Pulsspannungen  $U_p$  unterhalb der im Voltamogramm gemessenen Gleichspannung  $U_{rk}$  möglich. Mit der Wahl  $U_p$  größer als das gemessene  $U_{rk}$  liegt man allerdings auf der sichereren Seite für eine Reaktion.

Im mittleren Bereich des Voltamogramms fließt kein merklicher Reaktionsstrom, d. h. das Werkstück wird nicht bearbeitet. An den nicht zu bearbeitenden Stellen muß sichergestellt werden, daß das Potential der Elektroden auch nach akkumulativer Aufladung von  $C_D$  aufgrund des oben diskutierten Tiefpaßverhaltens in diesem Bereich bleibt. Ein Wert für  $U_0$  von -400 mV erfüllt bei einem Tastverhältnis von 1 : 10 und dem oben festgelegten  $U_p$  von +700 mV diese Bedingungen hinreichend.

Für die z. B. nach obiger Vorschrift für ein gegebenes elektrochemisches System gefundenen Parameter  $U_0$  und  $U_p$  sowie für eine zunächst frei gewählte Pulsänge  $t_p$  kann nun die Obergrenze  $d_{max}$  der für eine Bearbeitung einzuhaltenden Entfernung  $d$  zwischen Werkstück und Werkzeug bestimmt werden.

Ein erster Weg besteht darin, die Obergrenze  $d_{max}$  experimentell zu bestimmen:

Der gewünschte Effekt, d. h. das Stattfinden genügender Aufladung bei jedem Puls, kann durch Beobachtung des Elektrodenstroms verifiziert werden. Fig. 2 zeigt im Schaubild (c) auf der gleichen Zeitskala wie das Schaubild (a) den Verlauf des Stroms bei großem Elektrodenabstand (gestrichelte Kurve). An Orten sehr großen Abstandes, d. h. bei großem Elektrolytwiderstand und demzufolge großer Zeitkonstante  $\tau$ , werden die Doppelschichtkapazitäten während des Pulses nicht merklich umgeladen. Der Strom ist daher während des Pulses praktisch konstant und folgt der Form des Spannungspulses. Mit abnehmendem Elektrodenabstand werden die Doppelschichten auf eng beabstandeten Elektrodenbereichen zunehmend stark umgeladen, was daran erkennbar ist, daß an der Vorderflanke des Pulses eine ausgeprägte Ladespitze herauswächst (durchgezogene Kurve). Dieser Ladestrom nimmt dann während des Spannungspulses stark ab. Zu diesem Strom addiert sich natürlich noch der konstante Ladestrom der weiter entfernt liegenden Ortsbereiche, so daß die Umladung nur das oberste Plateau des Strompulses beeinflußt. Nach dem Ende des Spannungspulses werden die umgeladenen Doppelschichtbereiche ebenso schnell wieder entladen, was sich als entgegengesetzte Rücklade-Stromspitze bemerkbar macht. Natürlich werden auch die weiter entfernt liegenden Bereiche der Doppelschicht wieder entladen. Da jedoch dort die aufgelaufene Ladespannung klein und die Zeitkonstante groß ist, tragen diese Bereiche kaum etwas zu der entgegengesetzten Spitze bei.

Durch Beobachtung der Lade- oder Rückladespitzen des Elektrodenstroms kann also geprüft werden, ob ein Elektrodenabstand unterhalb  $d_{max}$  liegt, also klein genug ist, um die ausreichende Umladung zur Herbeiführung der gewünschten elektrochemischen Reaktion zu gewährleisten. In einem Versuch kann z. B. eine Testelektrode mit relativ großer und ebener Stirnfläche an eine ebenfalls ebene Werkstückfläche allmählich angenähert werden, wobei die Parameter  $U_0$ ,  $U_p$ ,  $t_p$  auf bekannten, voreingestellten Werten gehalten werden. Sobald der Elektrodenstrom deutliche Lade- oder Rückladespitzen zeigt, ist die zur Herbeiführung der Reaktion erforderliche Obergrenze  $d_{max}$  des Elektrodenabstandes für bestimmte Bereiche der Elektroden erreicht. Dieser Wert kann dann, wenn er praktikabel erscheint, zur Dimensionierung der Elektrodengeometrie bzw. des Elektrodenabstandes für den Bearbeitungsvorgang benutzt werden. Ist die ermittelte Obergrenze  $d_{max}$  nicht praktikabel (z. B. wenn  $d_{max}$  größer

ist als die zu erzeugenden Strukturen), kann nach Änderung der obengenannten Parameter und/oder des spezifischen Elektrolytwiderstandes  $r$  (Änderung der Elektrolytkonzentration) ein anderer Wert für  $d_{\max}$  eingestellt werden.

Allgemein gilt, daß eine Verkürzung von  $t_p$  eine Verkleinerung von  $d_{\max}$  bewirkt, da nun die Doppelschicht der zu bearbeitenden Bereiche schneller umgeladen werden muß, was nur bei kleinerem Widerstand entlang des Strompfades im Elektrolyten, also kleinerem Abstand, hinreichend erfüllbar ist. Analog bewirkt auch eine Verringerung der Elektrolytkonzentration eine Verringerung von  $d_{\max}$ .

Der Zusammenhang der Verfahrensparameter  $U_0$ ,  $U_p$ ,  $U_{\text{rkt}}$ ,  $t_p$ ,  $r$  und  $d_{\max}$  kann auch rechnerisch mittels einer mathematischen Gleichung angegeben werden, welche die im Schaubild (b) der Fig. 2 gezeigte Ladespannungskurve  $U(t)$  beschreibt. Diese Gleichung lautet allgemein:

$$U(t) = U_0 + (U_p - U_0) \cdot \{1 - \exp[-t/\tau]\}. \quad (1)$$

Die Zeitkonstante  $\tau$  der Umladung ist durch das Produkt aus dem Widerstand des Strompfades durch den Elektrolyten und der Gesamt-Doppelschichtkapazität gegeben. Für planparallele Elektroden, was zumindest im Arbeitsspalt lokal erfüllt ist, gilt somit  $\tau = r \cdot c \cdot d$ , mit  $c = c_1 \cdot c_2 / (c_1 + c_2)$ , wobei  $c_1$  und  $c_2$  die Kapazitäten der Doppelschichten pro Flächeneinheit an den beiden Elektroden sind;  $d$  bezeichnet den Abstand der Elektroden.

Die Bedingungen für das Herbeiführen der gewünschten elektrochemischen Reaktion sind wie gesagt erfüllt, wenn die Ladespannung an der Doppelschicht spätestens am Ende des Spannungspulses, also für  $t = t_p$ , den Wert  $U_{\text{rkt}}$  erreicht. Das heißt mathematisch, nach Einsetzen von  $t = t_p$  und  $\tau = r \cdot c \cdot d$ :

$$U_0 + (U_p - U_0) \cdot \{1 - \exp[-t_p/(r \cdot c \cdot d)]\} \geq U_{\text{rkt}}. \quad (2)$$

Aus dieser Ungleichung ergibt sich also, z. B. bei vorgegebenen anderen Parametern, der maximale Elektrodenabstand  $d_{\max}$ , für den diese Bedingung  $U(t) \geq U_{\text{rkt}}$  erfüllt ist. Es bleibt anzumerken, daß die obigen mathematischen Beziehungen formuliert sind mit der Konvention, daß positive Spannungen an der Anode anliegen. Im Falle einer lokalen Abtragung am Werkstück ist das Werkstück die Anode.

Ist die Pulshöhe  $(U_p - U_0)$  nicht allzuviel größer als die zur Reaktion nötige Spannung  $(U_{\text{rkt}} - U_0)$ , so kann man näherungsweise davon ausgehen, daß nach einer Ladedauer  $t_p$ , die dem Wert einer Zeitkonstanten  $\tau = r \cdot c \cdot d_{\max}$  entspricht, die Doppelschichten ausreichend umgeladen sind. Die obige Bedingung für  $d_{\max}$  reduziert sich dann auf die einfache Abschätzung:

$$t_p \approx r \cdot c \cdot d_{\max}. \quad (3)$$

Typische Werte sind  $r = 10 \Omega \text{cm}$  (für eine Elektrolytkonzentration von 1 mol/Liter, also einen 1 M Elektrolyten) und  $c = 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Soll in diesem Fall die elektrochemische Reaktion nur an Zonen der Elektroden stattfinden, die weniger als  $d_{\max} = 1 \mu\text{m}$  Abstand haben, dann ergibt sich für die Pulsdauer

$$t_p \approx 10 \Omega \text{cm} \cdot 1 \mu\text{m} \cdot 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2 = 10^{-8} \text{s}. \quad (4)$$

Rechteckpulse dieser Dauer sind mit konventioneller Elektronik problemlos erreichbar.

Eine Verbesserung der Ortsauflösung, also Verkleinerung von  $d_{\max}$ , ist durch Verkürzung der Pulsbreite  $t_p$  und/oder Verlängerung der Zeitkonstanten  $\tau$  möglich. Pulse bis herab zu 1 ns Länge dürften mit kommerziell verfügbaren Mitteln

generierbar sein. Die Zeitkonstante kann verlängert werden, indem der spezifische Elektrolytwiderstand erhöht bzw. die Konzentration verringert wird. Einziges Kriterium für die Minimalkonzentration ist, daß sich genügend Ionen im Spalt zwischen Werkzeugelektrode und Werkstück befinden, um die Doppelschichten umzuladen und den Reaktionsstrom zu leiten. Es kann also durchaus mit Konzentrationen von 0,01 bis 0,1 M gearbeitet werden. Hiermit läßt sich die in obiger Beispieldberechnung angeführte Ortsauflösung ( $d_{\max}$ ) von 1  $\mu\text{m}$  um einen Faktor von 10 bis 100 unterschreiten.

Zur Demonstration der technischen Realisierbarkeit des erfundungsgemäßen Verfahrens wurde ein Kupferdraht von 40  $\mu\text{m}$  Durchmesser elektrochemisch mit kurzen Pulsen bearbeitet. Fig. 4a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Drahtes nach dem Abschneiden mit einem Seitenschneider. Unter Verwendung eines Goldfilms als Gegenelektrode (Werkzeugelektrode) wurde dieser Draht anschließend in einer Elektrolytlösung, die 1 M KCl und 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthielt, mit 50 ns breiten Rechteckpulsen von +1,1 V Höhe gegenüber der Gegenelektrode und einem Pulsdauer/Pulspausen-Verhältnis von 0,1 (Tastverhältnis 1 : 11) für 30 Minuten geätzt. Zur Vermeidung der Korrasion des Drahtes in dem chloridhaltigen Elektrolyten während der Pulspausen wurde die Ruhespannung des Drahtes auf -400 mV gegenüber der Gegenelektrode eingestellt.

Die Spitze des Drahtes wurde mit einer elektromagnetischen Stellvorrichtung während der gesamten Ätzdauer in wenigen Zehntel  $\mu\text{m}$  Entfernung von der Goldoberfläche gehalten. Das Ergebnis ist in Fig. 4b gezeigt. Man erkennt, daß der Draht vorne, wo er der Goldoberfläche direkt in dichtem Abstand gegenüberstand, flachgeätzt ist, während die Seitenflächen praktisch unverändert blieben. Es bildete sich eine scharfe Kante mit einem Krümmungsradius von wenigen  $\mu\text{m}$ , welche die geätzte Fläche umgrenzt. Eine elektrochemische Reaktion trat also nur dort ein, wo der Draht der Goldoberfläche so nahe gegenüberstand, daß die Doppelschichtkapazität am Draht ausreichend umgeladen werden konnte. Die Doppelschicht an den Seitenflächen wurde hingegen nicht genug für eine merkliche Reaktion umgeladen. Die Kantenschärfe bzw. Ortsauflösung im  $\mu\text{m}$ -Bereich stimmt gut mit der oben abgeschätzten überein.

Zum Vergleich wurde ein weiteres Ätzen der Drahtspitze mit wesentlich breiteren Pulsen von 10  $\mu\text{s}$  Dauer und sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Das Ergebnis ist in Fig. 4c gezeigt. Man erkennt, daß die Kante viel stärker ver rundet wurde und auch der Schaft des Drahtes merklich angeätzt wurde. Die lange Pulsdauer reichte also zu Umladen der Doppelschicht auf großen und relativ weit von der Goldoberfläche entfernten Bereichen. Dieses Ergebnis unterscheidet sich also nicht mehr wesentlich von den Resultaten der konventionellen Gleichspannungs-Elektrochemie.

Die Ortsauflösung wird noch besser, wenn man die Elektrolytkonzentration verringert. Durch 60-minütiges Ätzen in einem um den Faktor 10 verdünnten Elektrolyten (0,1 M KCl und 0,01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mit 50 ns breiten Spannungspulsen wurde eine Kupferdrahtspitze der in Fig. 5a gezeigten Gestalt bearbeitet. Wie das in Fig. 5b gezeigte Ergebnis offenbart, wurde die Spitze durch diese Bearbeitung um ca. 10  $\mu\text{m}$  verkürzt (zur Orientierung ist in beiden Figuren ein Defekt am Drahtschaft markiert). Die Kante ist nun deutlich schärfer als in Fig. 4b. Wegen der kleineren Elektrolytkonzentration war die Abtragungsrate niedriger als bei dem in Fig. 4b veranschaulichten Experiment. Dies kann gewünschtenfalls durch einen geringeren Elektrodenabstand ausgeglichen werden.

Der Verlauf des Elektrodenstroms bei dem Experiment, das mit Pulsbreiten von 50 ns durchgeführt wurde und zu dem in Fig. 4b gezeigten guten Ergebnis führte, entsprach

der durchgezogenen Kurve in **Fig. 2c**. Die Stromspitzen sind, wie weiter oben erläutert, stark abstandsabhängig und zeigen direkt die Umladung der Doppelschichten und damit die einsetzende Reaktion an. Sie eignen sich daher auch als Regelgröße für die Nachregelung des Elektrodenabstandes.

Ein Beispiel für einen diesbezüglichen Regelkreis, wie er auch im beschriebenen Experiment angewandt wurde, ist in **Fig. 6** skizziert. Zwischen die eine Elektrode **62** (z. B. eine Goldelektrode) und die andere Elektrode **61** (z. B. ein zuätzendes Werkstück) und einen Spannungsmesser **63** werden die kurzen Spannungspulse gelegt, wie links als negativer Puls gezeigt. Der Pulsgenerator und die Einrichtung, welche eine geeignete Ruhespannung zwischen den Pulsen erzeugt und Bestandteil des Pulsgenerators sein kann, sind nicht dargestellt. Die (im gezeigten Fall aufgrund der speziellen Schaltung positive) Rückladespitze des Elektrodenstroms wird am Meßwiderstand **63** mittels eines Spitzendetektors **64** gemessen und als Regelgrößen-Istwert in einem Istwert/Sollwert-Vergleicher **65** mit einem Sollwert verglichen. Die Differenz bestimmt über einen Tiefpass (Integrator bzw. I-Regler) **66** und einen nachgeschalteten Verstärker **67** die Position eines elektromagnetischen Stellgliedes **68**, das einen Verstellweg von einigen 10 µm hat. Diese Regelung garantiert, daß der Spalt zwischen der zu bearbeitenden Zone des Werkstückes **61** und der Werkzeugelektrode **62** bei fortschreitender Bearbeitung immer auf der gewünschten Abmessung gehalten wird, die einerseits klein genug ist, um die gewollte Ortsauflösung zu erhalten, andererseits aber hoch genug ist, um einen Kurzschluß oder die weiter oben beschriebene Ladungsträgerverarmung im Spalt zu vermeiden. Der Sollwert für die Regelgröße wird dementsprechend eingestellt.

Statt der Rückladespitze des Elektrodenstroms kann auch die entgegengesetzte Ladespitze, die an der Vorderflanke des angelegten Spannungspulses erscheint, oder die Spitze-Spitze-Amplitude des Elektrodenstroms als Regelgröße verwendet werden.

Das erfundengemäße Verfahren ist prinzipiell auf alle elektrochemisch aktiven Systeme anwendbar. Wesentliche Voraussetzung für das Ätzen ist die Existenz einer teilweise irreversiblen Reaktion, welche die Rückabscheidung gelösten Materials gegenüber der Zersetzung stark verlangsamt. Außerdem darf die Oberfläche nicht stark passiviert werden, was die Reaktionsraten unakzeptabel erniedrigen würde. Beides ist z. B. für das Ätzen von Silizium in sauren, fluoridhaltigen Elektrolyten erfüllt: der niedrige pH-Wert verhindert die Passivierung der Oberfläche durch Oxidbildung; der Fluoridzusatz sorgt für eine nur teilweise reversible Si-Oxidation.

Auch die umgekehrte Reaktion, die lokale Abscheidung von ionisch im Elektrolyten gelöstem Material oder sogar von Material, das während der Reaktion von der Werkzeugelektrode abgelöst wird, ist mit dem erfundengemäßen Verfahren durchführbar. Voraussetzung für den Erfolg ist hier, daß die abgeschiedenen Strukturen während des Anliegens der Ruhespannung stabil bleiben. Durch entsprechende Bemessung der Ruhespannung kann dies sichergestellt werden. Zum Beispiel ist es in bestimmten Fällen möglich, daß auch bei Ruhepotentialen positiv gegenüber dem Nernst-Potential der Metallabscheidung Ätzerscheinungen, also die Zersetzung der Strukturen, gehemmt werden. In der Tat wurde für Cu-Cluster auf Au beobachtet, daß diese auch oberhalb des Nernst-Potentials stabil bleiben. Auch Ruhepotentiale niedriger als das Nernst-Potential sind für bestimmte Systeme möglich: Häufig ist die Metallabscheidung durch eine Nukleationsbarriere gehemmt. Nur während des Spannungspulses wird diese Barriere dann lokal überschritten. Die Metallabscheidung findet dann in diesen Bereichen

statt.

Durch Wahl der Elektrodengeometrie und/oder durch eine, zwei- oder dreidimensionale Relativbewegung zwischen Werkstück und Werkzeugelektrode nach einem ausgewählten Programm können mit dem erfundengemäßen Verfahren beliebige Strukturen mit kleinsten Auflösungen geschaffen werden, sei es durch elektrochemische Materialabtragung oder durch elektrochemische Abscheidung. Einige Beispiele für mögliche Elektrodengeometrien zum selektiven Ätzen sind in den **Fig. 7a**, **7b** und **7c** schematisch gezeigt. Die **Fig. 7a** veranschaulicht noch einmal das bereits oben diskutierte Beispiel, bei dem ein Kupferdraht **71a** mit Hilfe einer flachen Gegenelektrode **72a** abgeplattet wurde. Die **Fig. 7b** veranschaulicht die dreidimensionale Bearbeitung eines Werkstückes **71b** mit einer Gegenelektrode **72b**, die analog einem Fräser in drei Raumrichtungen beweglich ist. Die **Fig. 7c** veranschaulicht eine dreidimensionale Bearbeitung durch den Abdruck eines Stempels, wobei die Stirnseiten diskreter Abschnitte einer als Stempel geformten Gegenelektrode **72c** in ein Werkstück gesenkt werden. Die Polarität des Spannungspulses ist bei allen diesen Beispielen, wie gezeigt, am Werkstück positiv gegenüber der Werkzeugelektrode, was im allgemeinen Materialabtrag am Werkstück bedeutet.

Der Vorschub kann in allen Fällen und in jeder Raumrichtung wie beim früher beschriebenen Beispiel jeweils über die Amplitude der Elektrodenstromspitzen geregelt werden, beispielsweise mittels des in **Fig. 5** gezeigten Regelkreises. Allerdings ist auch ein Arbeiten mit konstantem Vorschub möglich; es stellt sich dann die Reaktionsrate gemäß dem Arbeitsspalt ein. Eventuell ist der Elektrolyt im Arbeitsspalt von Zeit zu Zeit durch kurzzeitiges Zurückziehen der Werkzeugelektrode zu spülten.

Die Erfindung wurde vorstehend anhand von Ausführungsformen erläutert, bei denen die angelegte Spannung aus einer Folge rechteckiger Pulse über einem definierten Ruhepegel besteht. Das erfundengemäße Verfahren ist jedoch nicht hierauf beschränkt, sondern läßt sich erfolgreich auch mit anderen Wellenformen einer pulsierenden oder alternierenden Spannung durchführen. Verallgemeinert, ohne Beschränkung auf eine spezielle Wellenform, lautet die Vorschrift für ein erfundengemäßes Verfahren:

- i. das zeitliche Mittel der angelegten Spannung muß einen Wert innerhalb desjenigen Bereiches der Systemkennlinie haben, in welchem kein merklicher Reaktionsstrom fließt;
- ii. die relativ zu diesem Mittelwert gemessenen Ausschläge der angelegten Spannung sind in ihrer Amplitude, ihrer jeweiligen Dauer und ihres Zeitabstandes derart zu dimensionieren, daß die elektrochemische Doppelschicht zumindest am Werkstück und dort nur in Ortsbereichen, die nicht weiter als eine gewählte Maximaldistanz  $d_{max}$  von der Werkzeugelektrode entfernt liegen, zwischen zwei Ladespannungen umgeladen wird, von denen zumindest eine zur Herbeiführung der gewünschten Reaktion ausreicht;
- iii. die Geometrie des Zwischenraumes zwischen den beiden Elektroden ist so zu bemessen, daß nur die Punkte der zu bearbeitenden Zone innerhalb der genannten Maximaldistanz  $d_{max}$  liegen.

Die Dimensionierung der Wellenform der angelegten Spannung kann teilweise unter Zuhilfenahme der Systemkennlinie erfolgen, also der Strom/Spannungskurve des Elektroden-Elektrolyt-Systems, die für gegebene Elektrodenmaterialien und Elektrolytzusammensetzungen unter statischen Bedingungen an einer Referenzzelle aufgenommen

men werden kann. Im Hinblick auf **Fig. 3** bedeutet dies, daß die positiv gerichteten (also nach rechts gehenden) Ausschläge der Spannung merklich über  $U_{rk}$  hinausgehen müssen. Der Mittelwert der angelegten Spannung muß im Bereich links von  $U_{rk}$  liegen. Dementsprechend sind die Amplitude der nach links gehenden Ausschläge, also der entgegengesetzte Extremwert der Spannung, sowie die Form und relative Dauer und Zeitabstände der Ausschläge zu bemessen (steuerbar z. B. über die Wiederholfrequenz, wenn Form und Dauer eines der Ausschläge vorgegeben ist). Innerhalb dieser Rahmenbedingungen sind die genannten Parameter so einzustellen, daß die Maximaldistanz  $d_{\max}$  für die Orte der erstrebten Doppelschichtumladung definiert wird. Letzteres kann im Falle von Rechteckpulsen rechnerisch nach den obigen mathematischen Beziehungen (2) bzw. (3) oder andernfalls experimentell durch Beobachtung der kapazitiven Komponente des Elektrodenstroms erfolgen.

Enthält die Wellenform der angelegten pulsierenden Spannung keine scharfen Pulsflanken, dann ergeben sich keine ausgeprägten kapazitiven Ladespitzen des Elektrodenstroms bei der Doppelschichtumladung. Die kapazitive Komponente des Elektrodenstroms, welche das Stattfinden der erstrebten Doppelschichtumladung anzeigen, äußert sich dann in einer andersartigen Verzerrung des Ladestroms gegenüber der Spannungswellenform. Bei sinusförmiger Pulsierung der angelegten Spannung beispielsweise führt die Umladung dazu, daß der Elektrodenstrom eine Phasenverschiebung gegenüber der Spannung erhält, wobei das Maß dieser Verschiebung eine Anzeige für die kapazitive Komponente ist.

So kann zur Verifizierung der erstrebten Doppelschichtumladung die kapazitive Komponente des Elektrodenstroms allgemein dadurch gemessen werden, daß man die Wellenform des Elektrodenstroms mit derjenigen der angelegten Spannung vergleicht, etwa durch subtraktive Verknüpfung eines der angelegten Spannung entsprechenden Signals mit der Spannung, die an einem passend geeichten Strommeßwiderstand abfällt. Im Prinzip ist zur Verifizierung der Doppelschichtumladung jede Art von Blindstrommessung anwendbar. Eine entsprechend ausgestaltete Meßvorrichtung kann auch im Regelkreis nach **Fig. 6** anstelle des dort gezeigten Spitzendetektors **64** verwendet werden.

Will man vermeiden, daß an irgendwelchen Stellen der zu bearbeitenden Zone eine die Doppelschichtumladung hindernde Ladungsträgerverarmung stattfindet, dann darf der Zwischenraum zwischen den Elektroden an der zu bearbeitenden Zone nirgendwo zu eng sein. In diesem Fall ist für den Elektrodenabstand eine Untergrenze  $d_{\min}$  zu setzen. Zur Bemessung dieser Untergrenze kann man sich etwa auf folgende Erkenntnis stützen: Zum Umladen der Doppelschicht und zum Starten der Reaktion wird ca. 1/10 Monolage an einwertigen Ionen aus dem Elektrolyten in der Doppelschicht angelagert. Bei einem 1 M Elektrolyten, der z. B. KCl gelöst in H<sub>2</sub>O enthält, ist ca. jedes fünfzigste Teilchen ein Salzion einer Ladungssorte. Zur Adsorption von 1/10 Monolage wird somit ein Lösungsmittelfilm von ca. 5 Lösungsmittelmolekülschichten Dicke vollständig entleert. Bei H<sub>2</sub>O entspricht dies ca. 1,5 nm Schichtdicke. Um die Verarmung zu vermeiden, muß also der Mindestabstand größer als dieser Wert sein. Im allgemeinen wird es genügen, für die Untergrenze  $d_{\min}$  des Elektrodenabstandes einen Wert in der Größenordnung von 1 nm zu wählen. Die Einstellung derart geringer Abstände kann in üblicher Weise beispielsweise durch definiertes Zurückfahren aus dem Berührungszustand erfolgen, z. B. mit piezoelektrischen Stellelementen.

Spezielle technische Maßnahmen zur Einhaltung eines Mindestabstandes sind jedoch nicht in jedem Falle erforder-

lich. Insbesondere beim elektrochemischen Senken nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, wie es oben anhand der **Fig. 7c** beschrieben wurde, kann man davon ausgehen, daß selbst bei Berührung von Werkstück und Werkzeugelektrode nur wenige winzige Punkte engeren Kontakt als das erwähnte  $d_{\min}$  haben. Dies ist wegen der (auf atomarer Skala) rauen Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche zu erwarten. Der überwiegende Teil der Werkzeugelektrode wird immer noch weit genug von der Werkstückoberfläche entfernt bleiben, um den Materialabtrag unter erfindungsgemäßer Umladung der Doppelschicht zu erhalten. Dies setzt natürlich entsprechend hohen Kontaktwiderstand zwischen Werkstück und Werkzeug voraus. Dann wird durch die wenigen Kontaktpunkte die Stromkurve der Doppelschichtumladung insgesamt nur unmerklich beeinflußt. Die Werkzeugelektrode senkt sich also in das Werkstück ein, wobei der Materialabtrag überwiegend durch ungehinderte Doppelschichtumladung erfolgt und nur die Kontaktpunkte eventuell nach dem weiter oben erwähnten vorveröffentlichten Verarmungsverfahren geätzt werden.

Versuche mit einem Werkstück aus p-Silicium in 2%-iger Flußsäure mit einem Pt-Ir-Draht als Werkzeugelektrode haben bestätigt, daß das Senken unter Berührung tatsächlich funktioniert. So kann das erfindungsgemäße Verfahren zum strukturierten Ätzen kleinstster Muster in eine Werkstückoberfläche angewandt werden, indem man einen entsprechend strukturierten Stempel unter gewissem Auflagedruck einfach in das Werkstück sinken läßt, bis die gewünschte Ätztiefe erreicht ist. Es ist lediglich darauf zu achten, daß der Auflagedruck gering genug ist, um einen hohen Kontaktwiderstand zu bewahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren bereichert die Technik der elektrochemischen Materialbearbeitung, welche per se schon die Vorteile hat, eine Formgestaltung ohne mechanische und thermische Belastung, ohne Zerstörung des Oberflächengefüges, ohne die Gefahr einer Gesamtverformung kleiner Werkstücke und meist auch ohne Werkzeugverschleiß zu erlauben. Dank der Erfindung wird die Präzision und das Auflösungsvermögen elektrochemischer Bearbeitung verbessert. Durch Verkürzung der Pulsdauer und Verringerung der Elektrolytkonzentration dürfte die Präzision bis auf das Niveau lithografischer Standardverfahren gesteigert werden können. Die in **Fig. 7c** veranschaulichte Senkung eines Stempels eröffnet auch die Möglichkeit einer gleichzeitigen Bearbeitung vieler Werkstücke oder Werkstückabschnitte. Dies kann zur Strukturierung ganzer Halbleiterwafer angewandt werden. Lithographie und Ätzschritt können hier durch einen Bearbeitungsschritt ersetzt werden. Ferner ist die Senkung unabhängig von der kristallografischen Struktur des Werkstückes. Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet also erstmals einen Weg zur wirklich dreidimensionalen Bearbeitung in kleinster Strukturierung.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Bearbeitung eines Werkstückes durch eine gewünschte elektrochemische Reaktion, wobei zumindest derjenige Teil des Werkstückes, der die zu bearbeitende Zone enthält, als Werkstückelektrode innerhalb eines Elektrolyten im Abstand zu einer Werkzeugelektrode angeordnet wird und zwischen diese beiden Elektroden eine pulsierende oder alternierende elektrische Spannung gelegt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zeitliche Mittel der angelegten Spannung einen Wert innerhalb desjenigen Bereiches der Systemkennlinie hat, in welchem kein merklicher Reaktionsstrom fließt;

# DE 199 00 173 C 1

13

daß die relativ zu diesem Mittelwert gemessenen Ausschläge der angelegten Spannung in ihrer Amplitude, ihrer jeweiligen Dauer und ihres Zeitabstandes derart dimensioniert sind, daß die elektrochemische Doppelschicht zumindest am Werkstück und dort nur in Ortsbereichen, die nicht weiter als eine gewählte Maximaldistanz  $d_{\max}$  von der Werkzeugelektrode entfernt liegen, periodisch zwischen zwei Ladespannungen umgeladen wird, von denen zumindest eine zur Herbeiführung der gewünschten Reaktion ausreicht;

daß die Geometrie des Zwischenraumes zwischen den beiden Elektroden so bemessen wird, daß nur die Punkte der zu bearbeitenden Zone innerhalb der genannten Maximaldistanz  $d_{\max}$  liegen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung jedes Punktes der zu bearbeitenden Zone von der Werkzeugelektrode innerhalb eines Bereiches liegt, bei welchem der Elektrodenstrom eine deutlich meßbare kapazitive Komponente hat.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß während der Bearbeitung die kapazitive Komponente des Elektrodenstroms als Regelgröße in einem den Abstand zwischen Werkzeugelektrode und Werkstück steuernden Regelkreis verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die angelegte elektrische Spannung eine Folge von Pulsen mit der Breite  $t_p$  und mit einer die gewünschte elektrochemische Reaktion ermöglichen Maximalspannung  $U_p$  über einem Ruhepegel  $U_0$  bildet, und daß die Größen  $U_0$ ,  $U_p$ , und  $t_p$ , der Pulsabstand und die Geometrie des Zwischenraumes zwischen der Werkzeugelektrode und Werkstück derart bemessen werden, daß die Entfernung d jedes Punktes der zu bearbeitenden Zone von der Werkzeugelektrodenoberfläche innerhalb eines Bereiches liegt, bei welchem der Elektrodenstrom deutlich meßbare kapazitive Lade- und Rückladespitzen zeigt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die angelegte elektrische Spannung eine Folge von Pulsen mit der Breite  $t_p$  und mit einer die gewünschte elektrochemische Reaktion ermöglichen Maximalspannung  $U_p$  über einem Ruhepegel  $U_0$  bildet, und daß die Größen  $U_0$ ,  $U_p$ ,  $t_p$  und der spezifische Widerstand  $r$  des Elektrolyten so dimensioniert werden, daß die folgende Bedingung gegeben ist:

$$U_0 + (U_p - U_0) \cdot \{1 - \exp[-t_p/(r \cdot c \cdot d_{\max})]\} = U_{\text{rkt}}$$

mit  $c$  = elektrische Kapazität pro Flächeneinheit der Doppelschichten in Serie,

$U_{\text{rkt}}$  = Schwellspannung zwischen den Elektroden, ab welcher eine merkliche materialbearbeitende elektrochemische Reaktion stattfindet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die angelegte elektrische Spannung eine Folge von Pulsen mit der Breite  $t_p$  und mit einer die gewünschte elektrochemische Reaktion ermöglichen Maximalspannung  $U_p$  über einem Ruhepegel  $U_0$  bildet; daß  $U_p$  nicht wesentlich größer ist als die Schwellspannung zwischen den Elektroden, ab welcher eine merkliche materialbearbeitende elektrochemische Reaktion stattfindet,

und daß  $t_p$  und der spezifische Widerstand  $r$  des Elektrolyten so dimensioniert werden, daß

$$t_p \approx r \cdot c \cdot d_{\max}$$

14

mit  $c$  = elektrische Kapazität pro Flächeneinheit der Doppelschichten in Serie.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannungspulse im wesentlichen rechteckförmig sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß während der Bearbeitung die Spitzenamplitude des Ladestroms der Doppelschicht als Regelgröße in einem den Abstand zwischen Werkzeugelektrode und Werkstück steuernden Regelkreis verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die angelegte Spannung sinusförmigen Verlauf hat.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch derartige Bemessung der Geometrie des Zwischenraumes zwischen den Elektroden, daß zwischen der zu bearbeitenden Zone und der Werkstückelektrode ein Mindestabstand von mehr als 1 nm eingehalten wird.

---

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

---

**- Leerseite -**

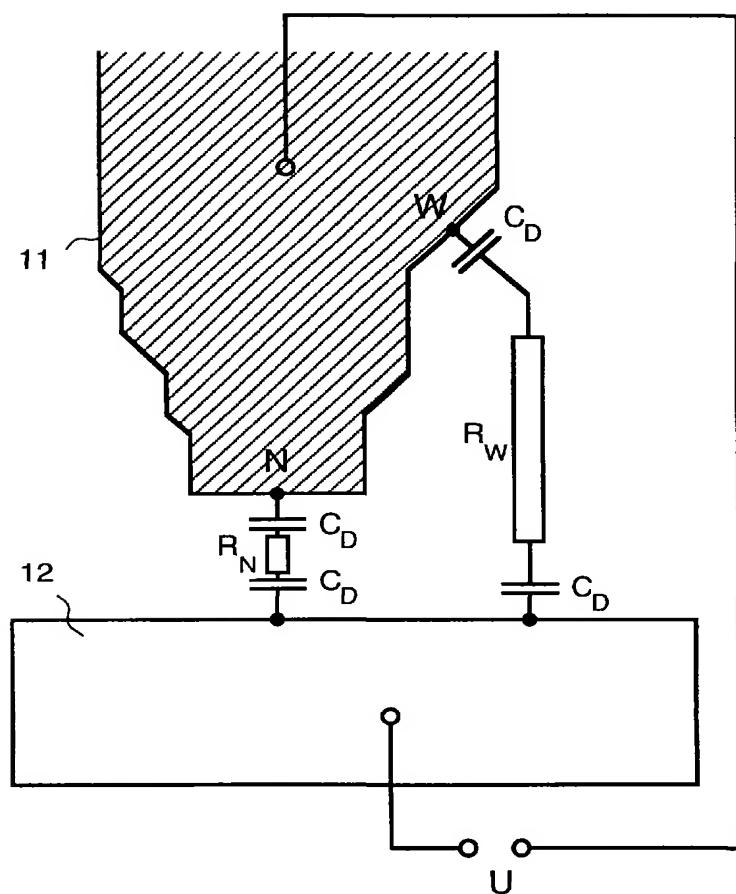


FIG. 1

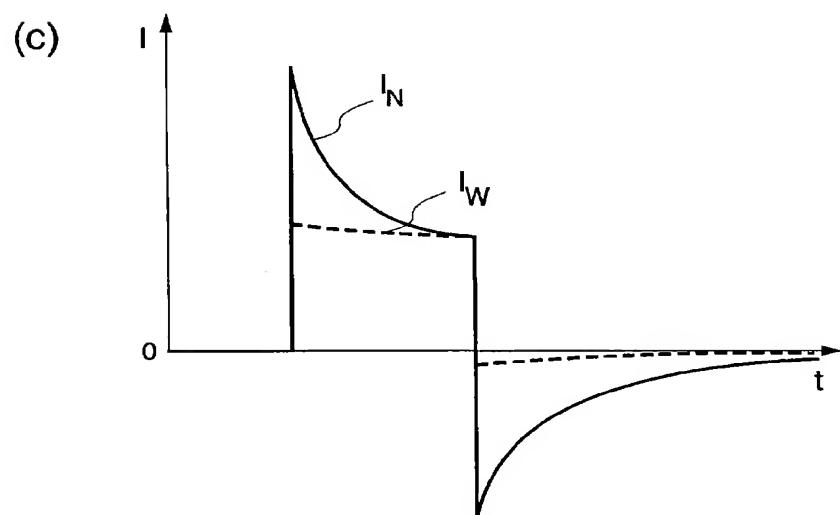
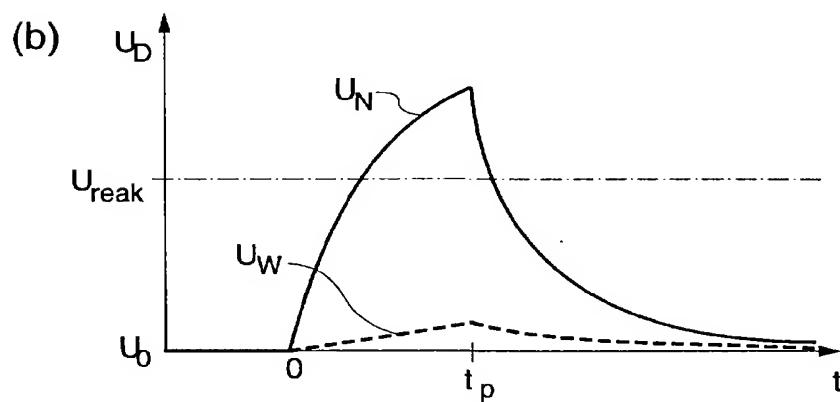
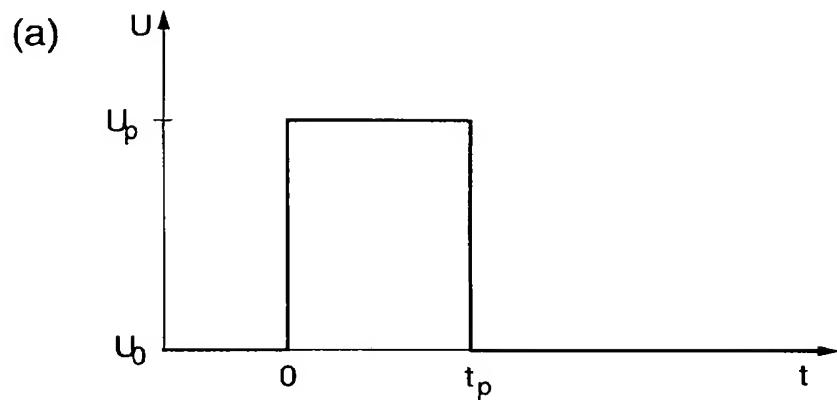


FIG. 2

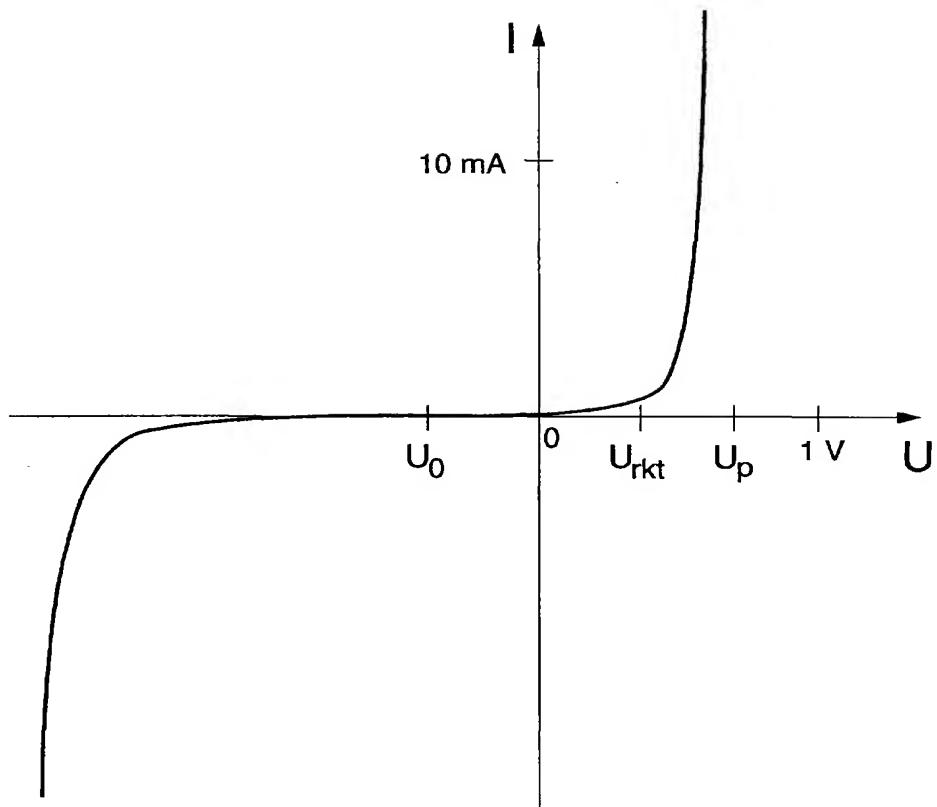
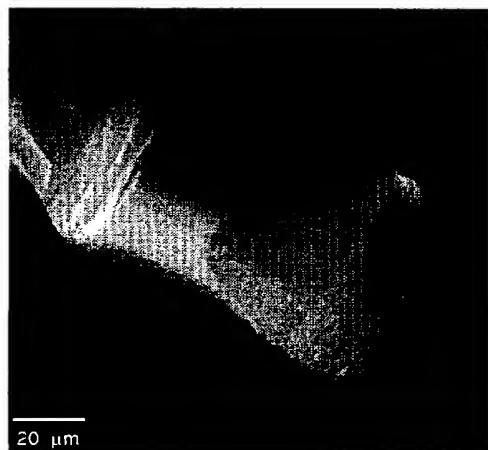
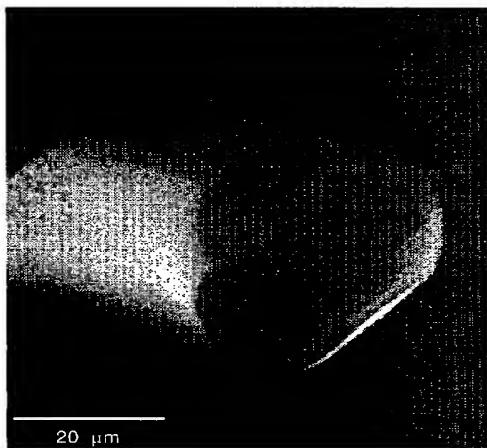


FIG. 3



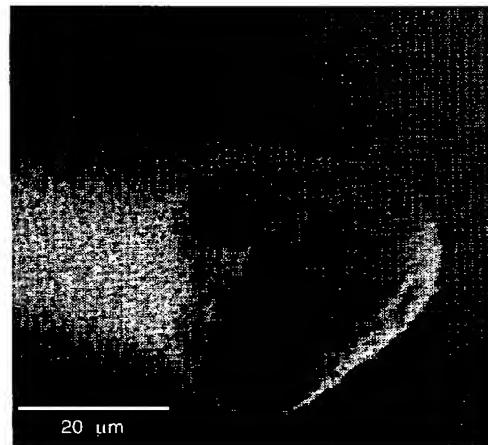
vorher

FIG. 4a



nach Bearbeitung  
mit 50 ns Pulsen

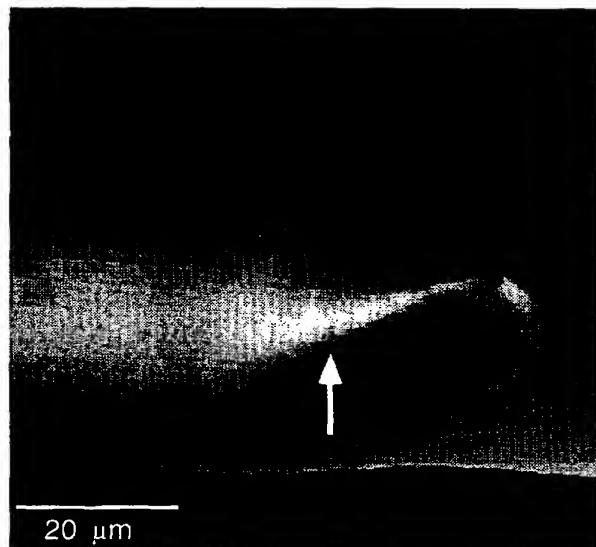
FIG. 4b



nach Bearbeitung  
mit 10 μs Pulsen

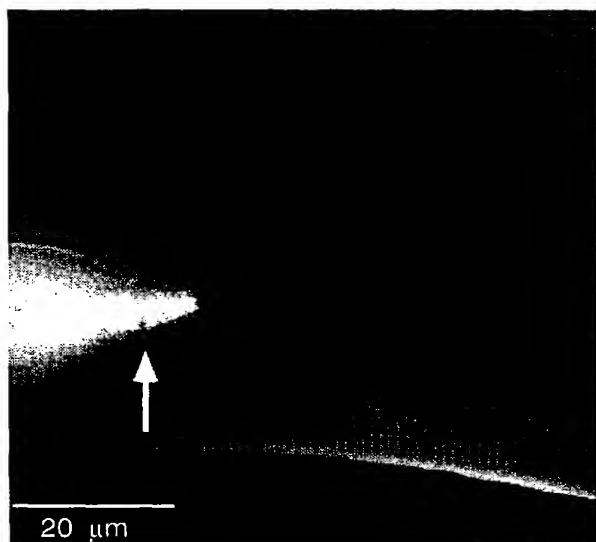
FIG. 4c

Kupferdraht ( $\varnothing$  40  $\mu\text{m}$ ) in 1 M KCl / 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$



vorher

FIG. 5a



nach der Bearbeitung  
mit 50 ns kurzen Pulsen

FIG. 5b

Kupferdraht ( $\varnothing$  40  $\mu\text{m}$ ) in 0,1 M KCl / 0,01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

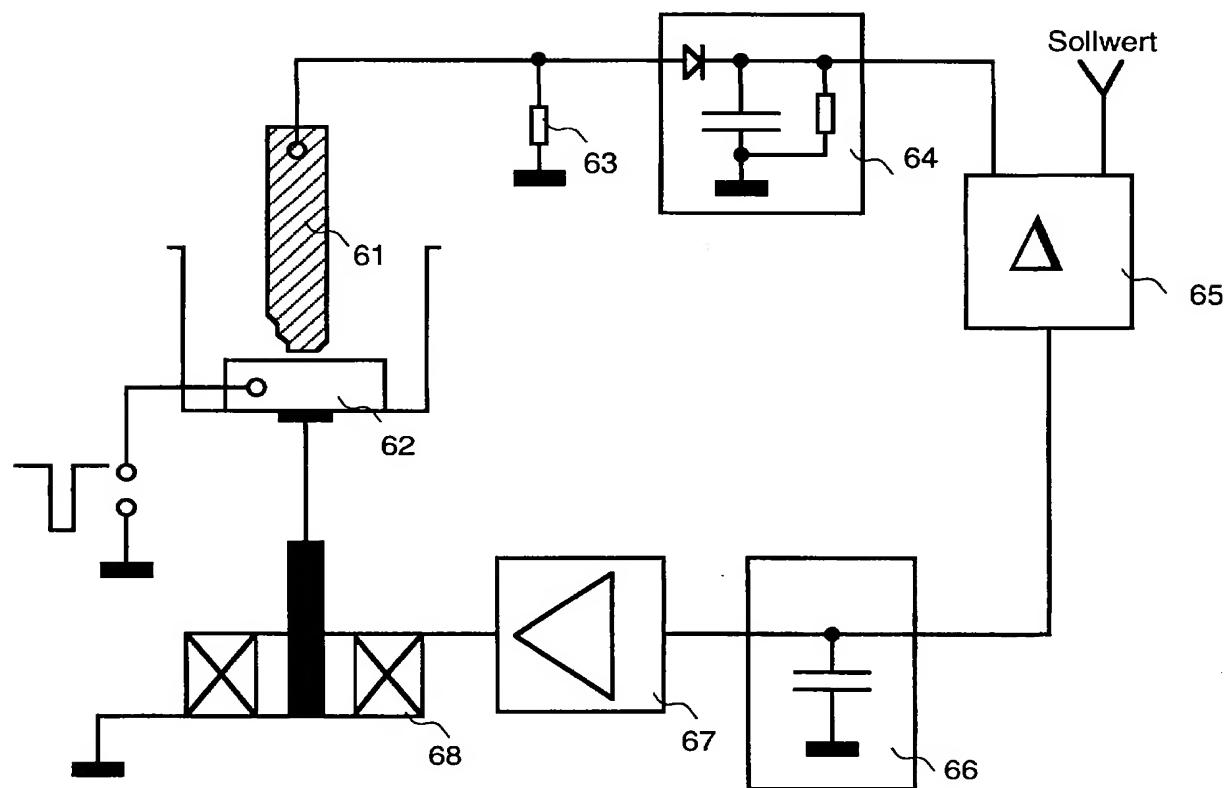


FIG. 6

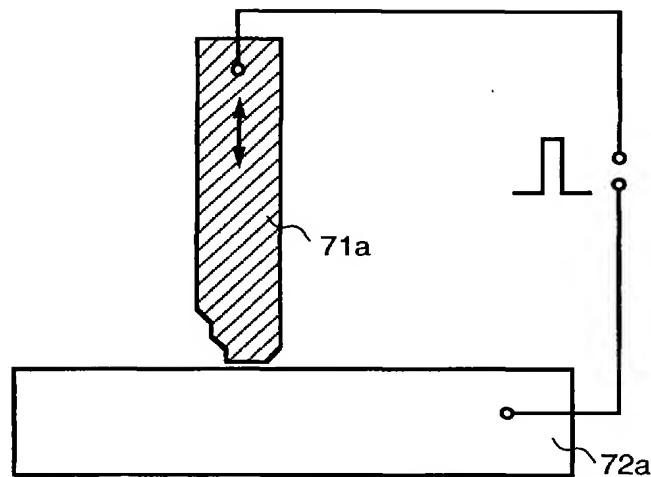


FIG. 7a

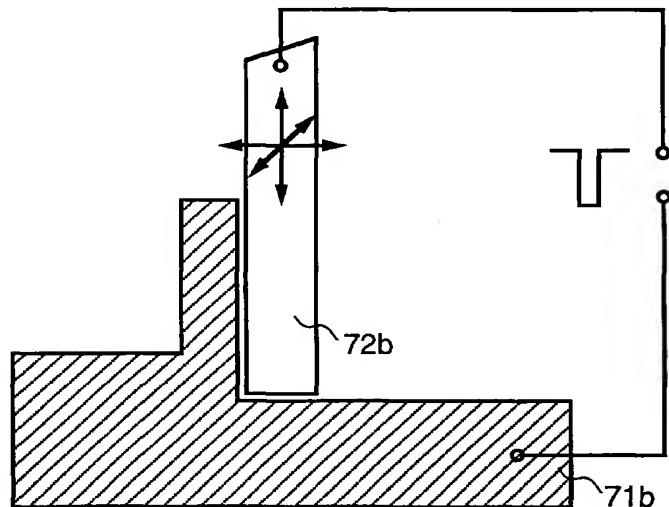


FIG. 7b

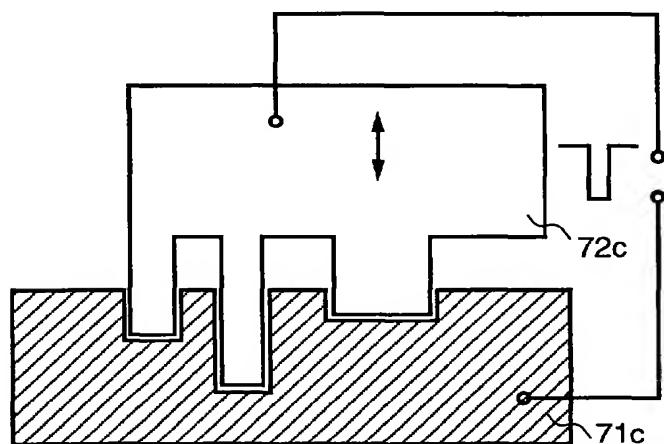


FIG. 7c